رسم نمودارهای فازی نانو برای سیستم‌های دوتایی در محیط نرم افزاری متلب*

مقاله علمی – پژوهشی

معصومه توکلی خراسانی[۱] فرزانه سادات تیموری طوفال[۲] مصطفی میرجلیلی[۳] سمانه صاحبیان سقی[٤]

چکیده

هنگامی که ابعاد مواد تا نانومتر کاهش می‌یابد بر خصوصیات ذره مثل نقطه ذوب و در نتیجه نمودار فازی تعادلی اثر گذار است. در این مطالعه برنامه‌ای در محیط نرم‌افزاری متلب تدوین شـده اسـت. با اعمال روش‌های مبتنی بر ترمودینامیک سـطح، از این برنامه برای رسـم نمودارهای فازی نانوذرات، بررسی تاثیر شعاع نانوذرات بر نمودار فازی تعادلی آنها و مقایسه آن با حالت توده استفاده شده است. با توجه به نتایج حاصل استنباط می‌شود که با کاهش اندازه ذرات، خطوط جامد و مذاب در نمودار فازی تعادلی به طرف پایین حرکت می‌کنند. علاوه بر این حلالیت حالت جامد در مقیاس نانو تا حد زیادی افزایش یافته و مناطق دو فازی باریک‌تر می‌شوند.

واژه های کلیدی نانوذرات، اندازه ذره، نقطه ذوب، نمودار فازی، نرم‌افزار متلب.

Developing Phase Diagrams for Nano Binary Systems by MATLAB

M. Tavakoli Khorasani F. Teimoory M. Mirjalili S. Sahebian

Abstract

Reducing the dimensions of material particles down to nanoscale, can affect the particle properties such as its melting point and equilibrium phase diagram. In this study, a program was developed by MATLAB based on the thermodynamics of surface. The program was used for plotting phase diagrams of nanosystems and comparing it with the bulk ones. According to this study, it was concluded that reducing the particle size to nanoscale leads to lower solidus and liquidus temperatures in the equilibrium phase diagram. Furthermore, reaching to nanoscales decreases the solid solubility regions.

Keywords: Nano-particles, Phase diagram, Particle size, Melting point, MATLAB.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۳/۱۲ تاریخ پذیرش آن ۹۸/٤/۲٦ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانشجوی کارشناسی، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) نویسنده مسئول، استادیار، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(٤) استادیار، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

Email: mirjalili@um.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i1.73236

مقدمه

بکارگیری مواد نانو در سال‌های اخیر توسعه چشم‌گیری یافته‌است که از آن جمله می‌توان به صنایع مختلفی از جمله الکترونیک، کاتالیز، سرامیک، ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات، اجزای ساختمانی و ... اشاره نمود؛ به عنوان مثال مینیاتوری نمودن تجهیزات الکترونیکی نیاز به جایگزین کردن قطعات با ابعاد در حد نانومتر دارد. با کاهش ابعاد تا این حدود، مواد خواص مکانیکی و فیزیکی جالب و غیر منتظره‌ای از خود نشان می‌دهند که افزایش استحکام مکانیکی، افزایش ضریب نفوذ [3–1]، بالا رفتن گرمای ویژه و مقاومت الکتریکی [4] ,[1] و کاهش نقطه ذوب [5] و در نتیجه تغییر نمودار فازی تعادلی از آن جمله‌اند.

به‌منظور بررسی اثر اندازه بر نقطه ذوب نانوذرات و نمودار فازی تعادلی آنها مطالعات بسیاری صورت گرفته است. به‌عنوان مثال در سال ۲۰۰۸ مدلی برای پیش‌بینی نقطه ذوب نانوذرات بر اساس عدد کوئوردیناسیون متوسط ارائه شده است که نشان می دهد با توجه به اینکه دمای ذوب متناسب با عدد کوئوردینانسیون می‌باشد و این عدد در نانوذارت نسبت به حالت توده کم‌تر است، در نتیجه دمای ذوب نانوذرات با کاهش شعاع ذره روند نزولی را نشان می‌دهد [5]. لی و همکارانش اثر اندازه ذرات بر روی دمای ذوب آلیاژ Ag-Pb را بررسی کردند. نتایج مطالعات آنها نشان می‌دهد که قطر ذرات با دمای ذوب ارتباط مستقیم و خطی دارد [6].

در تحقیق دیگری که توسط گارزل و همکارانش بمنظور بررسی تاثیر اندازه و شکل ذرات بر روی نمودار فازی دوتایی نانوذرات Ag-Cu صورت گرفته، گزارش شده است با کاهش اندازه ذرات، دمای یوتکتیک کاهش پیدا کرده و همچنین ترکیب یوتکتیک نیز به مقادیر کمتر Cu در نمودار فازی انتقال پیدا می کند [7]. مطالعات تاناکا بر روی اثر اندازه ذرات بر سیستم های آلیاژی دوتایی نشان می‌دهد که در اثر کاهش قطر ذرات علاوه بر کاهش دمای ذوب، منطقه حلالیت در نمودارهای فازی افزایش می یابد [8]. نتایج تحقیقات یانگ و همکارانش در پی چگونگی محاسبه نمودارهای فازی نانوذرات نیز منجر به یافتن رابطه خطی بین آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی بر هم کنش اتمی (Ω)، با انرژی پیوستگی (E_C) شد. آنها ادعا کردند با کاهش قطر ذرات، خطوط جامد و خط مذاب در دماهای پایین‌تری نسبت به حالت بالک ماده قرار می‌گیرد و منطقه دو فازی نیز کاهش می‌یابد [9]. لیانگ و هایمینگ در تحقیقات خود به نتایجی مشابه نتایج یانگ دست یافتند. به این ترتیب در این مدل‌ها می‌توان با جایگذاری آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی بر هم کنش اتمی نانوذره به جای مقادیر مربوط به توده آن، نمودار فازی تعادلی نانوذرات را به دست آورد [11] ,[10].

همانطور که پیش از این اشاره شد تاکنون مدل‌های متنوعی برای پیش‌بینی نمودار فازی نانوذرات ارائه شده است. هدف از این پژوهش ارائه الگوریتمی نوین به منظور رسم نمودارهای فازی نانو در سیستم های باقاعده و بی قاعده است که با پیاده‌سازی آن در نرم‌افزار متلب بتوان نمودارهای فازی را در حالت توده و نانو با دقت قابل قبولی در حداقل زمان ممکن رسم کرده و تاثیر معادلات ارائه شده در این مدل‌ها را بر نمودار فازی نانوذرات مشاهده نمود.

مواد و روش تحقیق

همانطور که گفته شد هدف اصلی در این تحقیق علاوه بر بررسی تاثیر اندازه دانه بر نمودارهای فازی تعادلی، یافتن راه‌حلی است تا با حداقل هزینه و زمان بتوان نمودارهای تعادلی را در شرایطی به دور از آزمایشات پیچیده رسم کرد. در این راستا برنامه‌ای در محیط نرم‌افزاری متلب نوشته شده است.

نرم افزار متلب (MATLAB) برنامه‌ای کامپیوتری است که برای کسانی که با محاسبات عددی، و بویژه جبر خطی سر و کار دارند، تهیه شده است. کار کردن با ماتریس‌ها در متلب بسیار ساده است. در حقیقت تمام داده‌ها در آن به شکل یک ماتریس ذخیره می‌شوند.

در این مطالعه، به منظور ساده سازی محاسبات، ابتدا معادلات انرژی آزاد گیبس تمام فازهای موجود بر حسب دما و درصد اتمی در نظر گرفته شد. سپس در هر دما نمودار هر

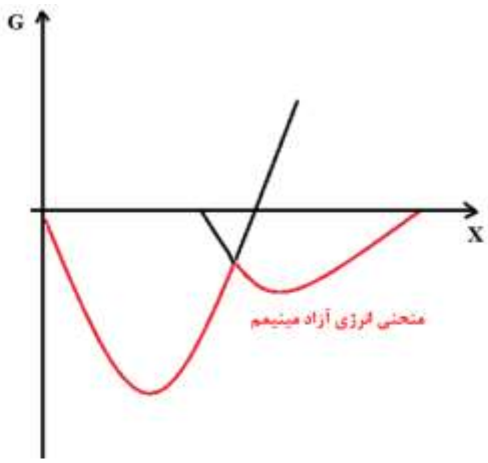
فاز، بر حسب درصدهای جزئی ترسیم گردید. بررسی ها نشان داد نمودارهای فازهای مختلف، در برخی درصدهای اتمی با یکدیگر هم پوشانی دارند. بنابراین با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی، فاز با انرژی آزاد گیبس کمتر پایداری بیشتری دارد، در هر یک از این دماها، نمودار انرژی آزاد گیبس هر یک از فازهای موجود در تمامی درصدهای اتمی با یکدیگر مقایسه شد و فاز دارای حداقل انرژی به عنوان فاز پایدار در یک ماتریس تحت عنوان "ماتریس مینیمم" با ابعاد مشخص ذخیره گردید (جدول ۱و شکل۱). این عمل برای تمامی دماها تکرار شد و در نهایت تمام منحنی‌ها به یک منحنی مینیمم تبدیل گردید.

در ادامه هدف پیدا کردن خطوط مماس بر دو نقطه از یک منحنی است. بنابراین از یک نقطه از تابع مینیمم به تمام نقاط بعدی روی منحنی یک خط متصل می‌شود. سپس هر خط رسم شده به ازای تمامی مقادیر محور طولی (درصد اتمی)، با تابع مینیمم مقایسه می‌شود.. تنها در صورتی که خط عبوری به طور کامل در تمام بازه‌ها پایین تر از تابع مینیمم قرار گیرد، خط مورد نظر یک مماس خواهد بود (شکل ۲). بدین ترتیب پس از پیدا کردن خط موردنظر، نقاطی از تابع مینیمم که خط مذکور برآن‌ها مماس گردیده است، در یک ماتریس جمع‌آوری می‌گردد. در مرحله آخر نیز با رسم ماتریس نهایی (حاصل از نقاط مماس مشترک) نمودار فازی حاصل می‌شود.

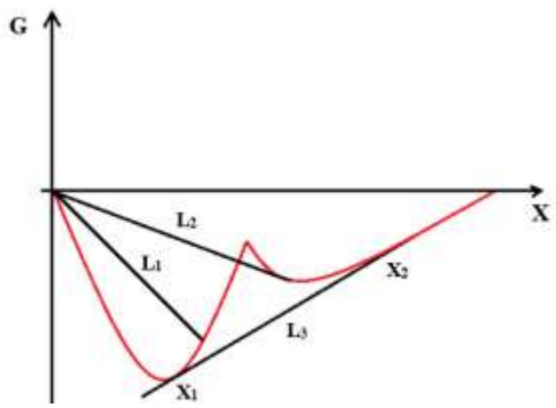
در شکل (۳) فلوچارت و مراحل تر سیم نمودار فازی نمایش داده شده است.

جدول ۱ پیدا کردن ماتریس مینیمم انرژی آزاد در یک دمای مشخص و تمام ترکیبات

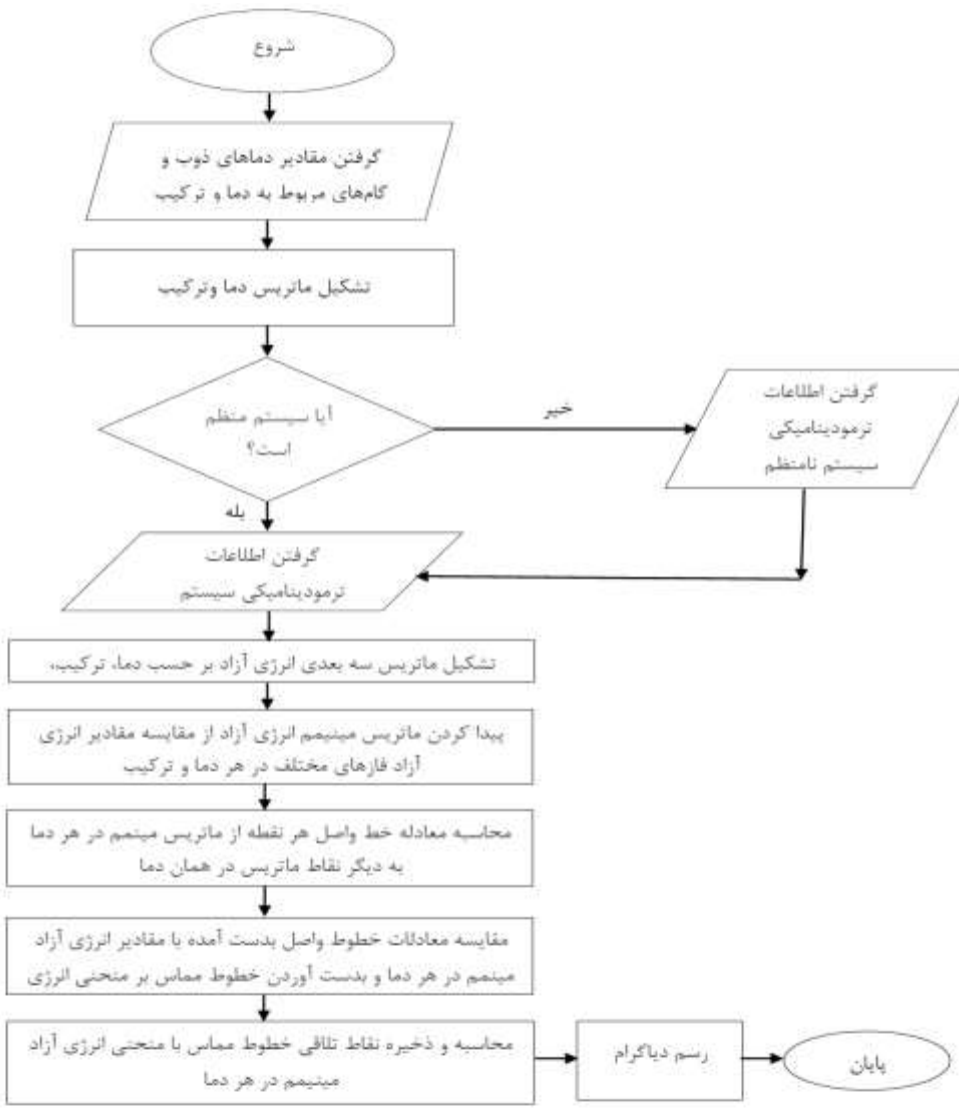
	Xs	Xs+Xstep	…	Xf
G1	G1(Xs)	G1(Xs+Xstep)	…	G1(Xf)
⋮	⋮	⋮	…	⋮
GnL	GnL	GnL(Xs+Xstep)	…	GnL(Xf)
GnL+1	GnL+1	GnL+1(Xs+Xstep)	…	GnL+1(Xf)
⋮	⋮	⋮	…	⋮
GnL+nS	GnL+nS	GnL+nS(Xs+Xstep)	…	GnL+nS(Xf)
Gmin	Gmin	Gmin (Xs+Xstep)	…	Gmin (Xf..)



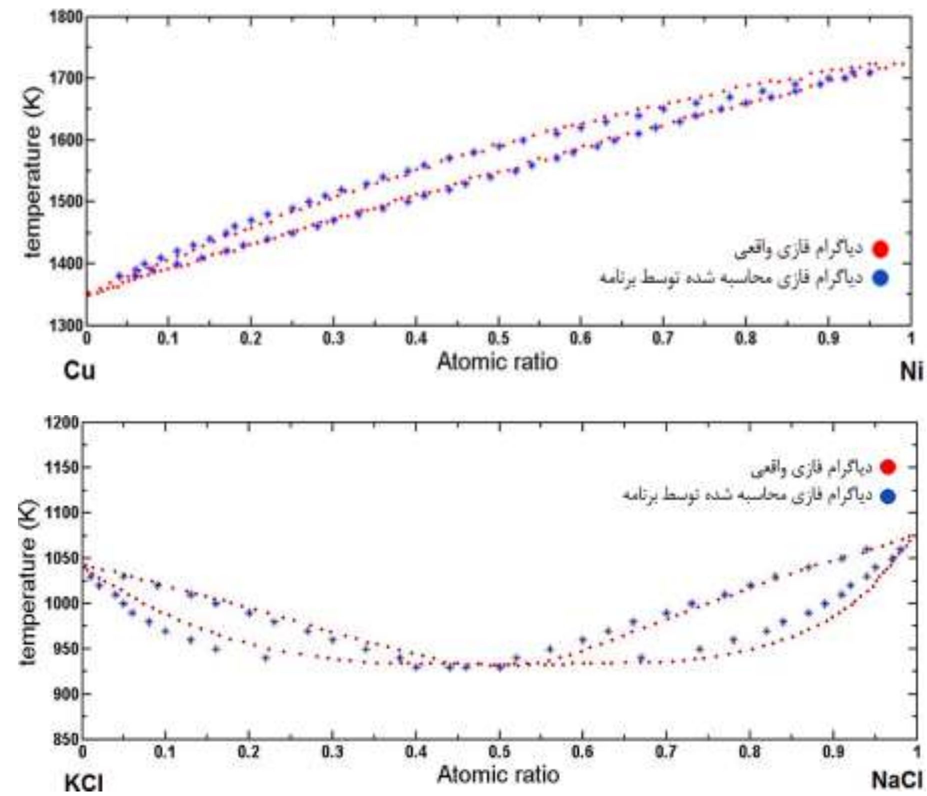
شکل ۱ پیدا کردن منحنی انرژی آزاد مینیمم در یک دمای معین و در تمام بازه ترکیب شیمیایی



شکل ۲ محاسبه خطوط واصل در یک دمای معین و مقایسه آن با منحنی انرژی آزاد مینیمم در همان دما (همانطور که در شکل پیداست تنها خط L1 در تمام بازه پایین‌تر از تابع مینیمم قرار دارد؛ بنابراین نقاط X1 و X2 از آن ذخیره می‌شود.)



شکل ۳ فلوچارت و مراحل رسم نمودار فازی در متلب



شکل ٤ (الف) نمودار فازی سیستم Cu-Ni، (ب) نمودار فازی سیستم KCl-NaCl

نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا تعدادی از نمودارهای فازی دوتایی توده به کمک نرم افزار رسم و بمنظور راستی آزمایی نرم‌افزار با نمودار فازی واقعی آنها مقایسه شده است. در ادامه نیز، به کمک سه مدل ارائه شده در مقالات، نمودارهای فازی تعادلی نانو برای ذراتی با شعاع ۱۰ نانومتر ارائه و با حالت توده مقایسه شده است.

نتایج خروجی از نرم‌افزار در حالت توده

در شکل (٤-الف و ب)، نمودارهای فازی مربوط به دو سیستم Cu-Ni و KCl-NaCl به کمک نرم‌افزار ارائه شده در این مقاله رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمودارهای فازی که از خروجی نرم‌افزار بدست آمده تا حدود زیادی بر نمودار فازی واقعی این سیستم‌ها منطبق است.

بررسی تاثیر اندازه ذره بر نمودار فازی

در این بخش هدف، بررسی سه مدل پیش‌بینی نمودارهای فازی تعادلی نانوذرات، با اعمال فرضیات آنها در مقادیر ورودی نرم‌افزار می‌باشد. در مدل لیانگ فرضیاتی برای آنتالپی ذوب، دمای ذوب و همچنین انرژی برهم‌کنش اتمی مطابق معادلات زیر در نظر گرفته شده است.

$$T_m(D)=T_m(\infty)\exp\left[-\frac{2S_{vib}(\infty)}{3R}\frac{1}{D/D_0-1}\right] \qquad (۱)$$

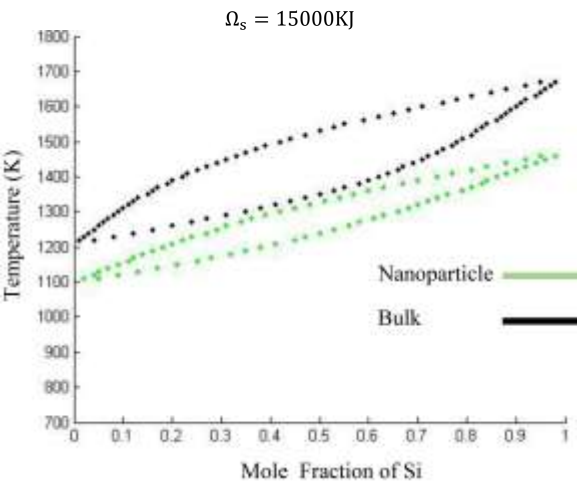
$$H_m(D)=H_m(\infty)\left(\frac{1}{D/D_0-1}\right)\exp\left[-\frac{2S_{vib}(\infty)}{3R}\frac{1}{D/D_0-1}\right] \qquad (۲)$$

$$\Omega(D)/\Omega(\infty)=1-2D/D_0 \qquad \Omega_l = 0KJ \qquad (۳)$$

در این روابط $H_m(\infty)$ ، $H_m(D)$ و $T_m(\infty)$ ، $T_m(D)$ و $\Omega(D)$،$\Omega(\infty)$ به ترتیب آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی برهم‌کنش توده ماده و نانوذره مربوط به آن می‌باشد. علاوه بر این R ثابت گازها، $S_{vib}(\infty)$ آنتروپی ارتعاشی، D شعاع نانوذره و D_0 نیز قطر بحرانی است که در آن تمامی اتم‌ها بر

سطح واقع می‌شوند و می‌توان از رابطه D_0=2(3-d)h محاسبه می‌شود. به این ترتیب می‌توان با دادن مقادیر آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی برهم‌کنش اتمی مربوط به نانوذره به جای توده ماده به نرم افزار، نمودار فازی نانوذارت را به دست آورد. مقادیر ذکرشده برای نانوذره آلیاژی ژرمانیم-سیلیسیم با قطر ۱۰ نانومتر و حالت توده آن در جدول (۲) آورده شده است و نمودار فازی در هر دوحالت به کمک نرم‌افزار در شکل (۵) رسم شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذره تا محدوده نانو دمای ذوب کاهش می‌یابد، در نتیجه خطوط جامد و مذاب به طرف پایین حرکت می‌کنند. هر چه میزان کاهش قطر بیش‌تر باشد، جابجایی خط جامد و خط مذاب نیز بیش‌تر اخواهد بود، علاوه بر این منطقه دو فازی کوچک‌تر شده‌است. با توجه به رابطه (۳)، با در نظر گرفتن دو برابر مقدار بحرانی برای قطر نانو ذره، مقدار Ω برابر صفر شده و محلول با قاعده به محلول ایده‌آل تبدیل می‌گردد. در این صورت منطقه دوفازی دیگر در نمودار فازی مشاهده نمی‌شود. از آنجایی که $H_m(D)$ و $\Omega(D)$ هر دو تابع اندازه ذره هستند، این مدل نسبت به سایر مدل‌ها کاهش بیش‌تری را در موقعیت خطوط جامد و مذاب و در اندازه منطقه دو فازی پیش‌بینی می‌کند [10].



شکل ۵ نمودار فازی سیستم Ge-Si در حالت توده و نانو (با قطر ۱۰ نانومتر) بر اساس مدل لیانگ

جدول ۲ اطلاعات مورد استفاده جهت ترسیم شکل (۳) [10]

D(nm)		Ge	Si
∞	T_m[K]	1210.4	1685
	$H_m[Jmol^{-1}]$	36940	50550
	$\Omega^S[Jmol^{-1}]$	7666.74	
	$\Omega^L[Jmol^{-1}]$	7715.47	
	h(nm)	0.351	0.3338
	$S_{vib}[Jg-atom^{-1}K^{-1}]$	4.62	6.72
10	T_m[K]	1096.7	1472.2
	$H_m[Jmol^{-1}]$	24542.94	33135.53
	$\Omega^S[Jmol^{-1}]$	4437.51	
	$\Omega^L[Jmol^{-1}]$	4465.71	

در مدل هایمینگ (Haiming) ارتباط بین آنتالپی ذوب، دمای ذوب و انرژی برهم‌کنش اتمی نانوذره و توده ماده به صورت زیر تعریف شده است:

$$\frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} \approx \frac{H_m(D)}{H_m(\infty)} \approx \left[1-\frac{1}{12D/D_0-1}\right]\exp\left[\frac{-2S}{3R}\frac{1}{12D/D_0-1}\right] \quad (٤)$$

$$\frac{\Omega(x,D)}{\Omega(\infty)} = \left[1-\frac{1}{12D/D_0-1}\right]\exp\left[\frac{-2S}{3R}\frac{1}{12D/D_0(x)-1}\right] \quad (٥)$$

که در این رابطه S آنتروپی تبخیر می‌باشد [11].

مدل دیگری نیز توسط تاناکا ارائه شده است. در این مدل با فرض محلول باقاعده تاثیر ریز شدن ذرات بر نمودار حاوی محلول جامد بررسی شده است. با در نظر گرفتن فاز جامد خالص به عنوان حالت مرجع انرژی گیبس، برای یک سیستم آلیاژی با ذرات کوچک با شعاع r می‌توان انرژی گیبس کل را برای فازهای مذاب و جامد به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G^{Total.Liq} = \Delta G^{Bulk.Liq} + \Delta G^{Surface.Liq} \quad (٦)$$

$$\Delta G^{Total.Sol} = \Delta G^{Bulk.Sol} + \Delta G^{Surface.Sol} \quad (٧)$$

در روابط فوق، $\Delta G^{Bulk.Liq}$ و $\Delta G^{Bulk.Sol}$، انرژی‌های گیبس توده فازهای مذاب و جامد بوده که در $r = \infty$ برابر با $\Delta G^{Total,Liq}$ و $\Delta G^{Total,Sol}$ خواهند بود.

تاثیر سطح بر انرژی گیبس کل، $\Delta G^{Surface.Liq}$ و $\Delta G^{Surface.Sol}$ نیز بصورت روابط زیر فرض می‌شود:

$$\Delta G^{Surface.Liq} = \frac{2\sigma^{Liq}V^{Liq}}{r} - \frac{2\left(X_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol}+X_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol}\right)}{r} \quad (۸)$$

$$\Delta G^{Surface.Sol} = \frac{2\sigma^{Sol}V^{Sol}}{r} - \frac{2\left(X_A\sigma_A^{Sol}V_A^{Sol}+X_B\sigma_B^{Sol}V_B^{Sol}\right)}{r} \quad (۹)$$

در این روابط r شعاع ذره، σ^{Liq} و σ^{Sol} کشش‌های سطحی آلیاژهای مذاب و جامد، V^{Liq} و V^{Sol} حجم‌های مولی آلیاژهای مذاب و جامد هستند. همچنین σ_A^{Sol} و σ_B^{Sol} کشش‌های سطحی جامدهای خالص A و B و V_A^{Sol} و V_B^{Sol} نیز حجم‌های مولی آنها بوده که مقادیر آنها در مراجع موجود است.

حجم‌های مولی آلیاژهای مذاب و جامد، V^{Liq} و V^{Sol}، به صورت روابط زیر فرض می‌شوند:

$$V^{Liq} = X_A V_A^{Liq} + X_B V_B^{Liq} \quad (۱۰)$$

$$V^{Sol} = X_A V_A^{Sol} + X_B V_B^{Sol} \quad (۱۱)$$

کشش سطحی آلیاژهای مذاب و جامد، (P=liq or Sol) σ^P، نیز طبق رابطه بوتلر (J.A.V. Butler) بصورت زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$\sigma^P = \sigma_A^L + \frac{RT}{A_A}\ln\left(\frac{X_A^{Surf}}{X_A^{Bulk}}\right) + \frac{1}{A_A}G_A^{E.P.Surf}\left(T.X_B^{Surf}\right) - \frac{1}{A_A}G_A^{E.P.Bulk}\left(T.X_B^{Bulk}\right) \quad (۱۲)$$

$$\sigma^P = \sigma_B^L + \frac{RT}{A_B}\ln\left(\frac{X_B^{Surf}}{X_B^{Bulk}}\right) + \frac{1}{A_B}G_B^{E.P.Surf}\left(T.X_B^{Surf}\right) - \frac{1}{A_B}G_B^{E.P.Bulk}\left(T.X_B^{Bulk}\right) \quad (۱۳)$$

در این روابط σ_A^L و σ_B^L کشش سطحی اجزای مذاب خالص، و X_B^{Surf} و X_B^{Bulk} کسر مولی عنصر B به ترتیب در سطح و توده می‌باشد که در این تحقیق برای محاسبه نمودار فازی یکسان فرض شده‌اند. A_X نیز سطح مولی جز خالص X می‌باشد که طبق رابطه زیر از حجم مولی مذاب X، V_X^L، بدست می‌آید:

$$A_X = LN_0^{1/3}\left(V_X^L\right)^{2/3} \quad (۱٤)$$

در این رابطه N_0 عدد آووگادرو، X یکی از اجزای A یا B و $L = 1.091$ می‌باشد. $G_X^{E.P.Surf}\left(T.X_B^{Surf}\right)$ و $G_X^{E.P.Bulk}\left(T.X_B^{Bulk}\right)$ نیز انرژی‌های گیبس اضافی مولار جزئی X در سطح و توده می‌باشند که به صورت تابعی از T و X_B^{Surf} یا X_B^{Bulk} در نظر گرفته می‌شوند. انرژی گیبس اضافی مولار جزئی توده مستقیماً با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید:

$$G_A^{E.P.Bulk}\left(T.X_B^{Bulk}\right) = G^{Excess.P} - X_B\frac{\partial G^{Excess.P}}{\partial X_B} \quad (۱۵)$$

$$G_B^{E.P.Bulk}\left(T.X_B^{Bulk}\right) = G^{Excess.P} - (1 - X_B)\frac{\partial G^{Excess.P}}{\partial X_B} \quad (۱٦)$$

انرژی گیبس اضافی مولار جزئی سطح نیز به صورت رابطه زیر به دست می‌آید:

$$G_X^{E.P.Surf}\left(T.X_B^{Surf}\right) = \beta^{MIX.P}.G_X^{E.P.Bulk}\left(T.X_B^{Surf}\right) \quad (۱۷)$$

که برای آلیاژهای فلزی مذاب $\beta^{MIX} = 0.83$ و برای آلیاژهای جامد $\beta^{MIX} = 0.75$ می‌باشد. به این ترتیب روابط (۱۲) و (۱۳)، معادلاتی خواهند بود که با حل آنها می‌توان مقدار σ^L را بدست آورد.

در نهایت با جایگذاری پارامترهای فوق در معادلات (۸) و (۹) می‌توان مقادیر انرژی آزاد سطح آلیاژهای جامد و مذاب را بدست آورد. با اضافه کردن این مقادیر به انرژی آزاد توده ماده (معادلات ٦ و۷)، انرژی آزاد کل محاسبه و در رسم نمودارهای نانو استفاده می‌گردد [8].

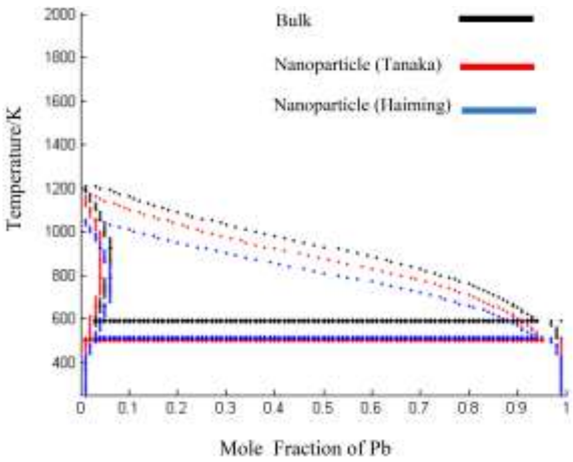
در این مطالعه به منظور ساده کردن روابط فرضیات زیر در محاسبات اعمال شده است:

کسر مولی عناصر تشکیل دهنده آلیاژ در سطح و توده یکسان فرض شده است.

از وابستگی دمایی حجم مولی مذاب و جامد خالص صرف نظر شده است.

کشش سطحی مذاب و جامد خالص مستقل از دما و به ترتیب برابر با $\sigma_{X,m}^L$ و $1.25\sigma_{X,m}^L$ در نظر گرفته شده است.

در ادامه دو مدل هایمینگ و تاناکا بر روی سیستم دوتایی Ag-Pb اعمال شده و نمودار فازی این سیستم برای نانوذره‌ای به قطر ۱۰ نانومتر و همچنین حالت توده آن رسم شده است (شکل ٦).



شکل ٦ نمودار فازی سیستم Ag-Pb در حالت توده و نانو (با قطر ۱۰ نانومتر) بر اساس مدل هایمینگ و تاناکا

با توجه به شکل (٦)، با کاهش اندازه ذره به سبب تاثیر فاکتور سطح، نقاط ذوب کاهش یافته و خطوط جامد و مذاب به سمت پایین حرکت می‌کنند. علاوه بر این با نانومتری شدن اندازه ذره، ناحیه دوفازی با گسترش منطقه محلول جامد، محدودتر می‌شود. البته در مدل تاناکا این مطلب مشاهده نمی شود و این ممکن است به دلیل فرضیاتی باشد که برای ساده کردن روابط این مدل در این مطالعه در نظر گرفته شده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، الگوریتمی ارائه شد که با پیاده‌سازی آن در محیط نرم‌افزاری متلب، امکان رسم نمودارهای فازی برای سیستم‌های با قاعده و بی‌قاعده وجود دارد. اساس این الگوریتم پیدا کردن تابع انرژی آزاد مینیمم در هر دما بر حسب ترکیب شیمیایی و همچنین یافتن خطی مماس بر آن است که در تمام بازه پایین‌تر از منحنی انرژی آزاد مینیمم قرار گرفته باشد. به این ترتیب نقاط تقاطع این خط با منحنی انرژی آزاد مینیمم محاسبه و در ماتریسی ذخیره می‌شود. با رسم این ماتریس در تمام دماها و در طول بازه ترکیب شیمیایی می‌توان به نمودار فازی سیستم مورد نظر دست یافت.

در ادامه با در نظر گرفتن معادلات متاثر از بخش نانو که از مدل‌های لیانگ، هایمینگ و تاناکا اقتباس شده و اعمال آنها در مقادیر ورودی نرم‌افزار، نمودارهای فازی نانو مربوط به سیستم‌های دوتایی Ge-Si و Ag-Pb رسم شد. نتایج نشان می‌دهد نمودارهای رسم شده بر اساس الگوریتم مورد استفاده در این تحقیق مطابقت خوبی با آنچه در مقالات این سه محقق ارائه شده، دارد.

بعلاوه نتایج تایید می‌کند با دریافت مقادیر کوچکتر اندازه ذرات در ورودی این الگوریتم، میزان افت خط جامد و خط مذاب نیز بیش‌تر خواهد بود. بعبارتی خطوط جامد و مذاب در حالت نانو نسبت به حالت توده به سمت پایین حرکت می‌کند. زیرا بنابر اصول هندسی حاکم، کاهش اندازه ذره تا محدوده نانو، سبب افزایش نسبت سطح به حجم شده و تاثیرگذاری انرژی سطحی موجب کاهش نقطه ذوب می-گردد. علاوه بر این با کاهش اندازه ذره در مقادیر ورودی نرم افزار در نمودارهای دوتایی ساده ملاحظه شد ، محدوده دوفازی کوچک‌تر شده و مناطق محلول جامد نیز گسترش می‌یابد

مراجع

1. Satyavani T., Kiran B., Kumar et al., "Effect of particle size on DC conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol. 19, No. 1, pp. 40-44, (2016).

2. Bhatt P., Pratap A., Jha P., "Size and dimension dependent diffusion coefficients of SnO_2 nanoparticles", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1536, No. 1, pp. 237-238, (2013).
3. Zhang S., "Size-Dependent Diffusion Coefficient in Nanocrystalline Materials", *Advanced Materials Research*, Vol. 391, pp. 418-421, (2012).
4. Zeng H., Wu Y., Zhang et al., "Grain size-dependent electrical resistivity of bulk nanocrystalline Gd metals", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, No. 1, pp. 18-22, (2013).
5. Mirjalili M., Vahdati-Khaki J., "Prediction of nanoparticles' size-dependent melting temperature using mean coordination number concept", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, No. 8, pp. 2116-2123, (2008).
6. Chen C. L., Lee J-G., Arakawa K., Mori H., "Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag–Pb system", *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 8, pp. 83-108, (2011).
7. Garzel G., Janczak-Rusch J., Zabdyr L., "Reassessment of the Ag–Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect", *Calphad*, Vol. 36, pp. 52-56, (2012).
8. Tanaka T., "Prediction of phase diagrams in nano-sized binary alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 653, pp. 55-75, (2010).
9. Zhao N., He Y Q., Yang C C., "A new approach to construct bulk and size-dependent continuous binary solution phase diagrams of alloys", *RSC Advances*, Vol. 5, No. 117, pp. 96323-96327, (2015).
10. Liang L H., Liu D., Jiang Q., "Size-dependent continuous binary solution phase diagram", *Nanotechnology*, Vol. 14, No. 4, pp. 438, (2003).
11. Lu H., Meng X., "Nanophase diagram of binary eutectic Au-Ge nanoalloys for vapor-liquid-solid semiconductor nanowires growth", *Scientific reports*, Vol. 5, pp. 1-7, (2015).